

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-158675

⑬ Int. Cl.⁵

C 09 D 175/04

識別記号

PHX A
PHP B

庁内整理番号

7602-4J
7602-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)6月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 塗料組成物

⑯ 特 願 昭63-314751

⑰ 出 願 昭63(1988)12月12日

⑱ 発 明 者 村 知 達 也 愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

⑲ 出 願 人 豊田合成株式会社 愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地

⑳ 代 理 人 弁理士 恩田 博宣

明 細 書

1. 発明の名称

塗料組成物

2. 特許請求の範囲

1. ポリエステル系ジオールとポリエーテル系ジオールの混合物とジイソシアネートとを反応させたイソシアネート基を有するプレポリマーに、低分子量ジオールを反応させてなるイソシアネート基又はヒドロキシル基を有するポリウレタン100重量部に対し、フッ素樹脂を2～100重量部及びシリコンオイルを5～200重量部配合した塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はゴム製品、合成樹脂製品等の塗装に適した塗料組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、天然ゴム(NR)、スチレン-ブタジエン共重合ゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、イソブチレン-イソプレン共重合ゴム(II

R)、クロロブレンゴム(CR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(NBR)、イソブレンゴム(IR)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム(EPDM)、エチレン-プロピレン共重合ゴム(EPM)等の合成ゴムや木綿、レーヨン、ABS樹脂、PS等の表面塗装には、ナイロン系、エポキシ系、アクリル系、アクリル-エチレン共重合系の樹脂系塗料又はBR、CR、SBR等のゴム系塗料が使用されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところが、上記従来の樹脂系塗料やゴム系塗料は、被塗物との密着性が悪く、また得られた塗膜の耐摩耗性が劣るという問題点があった。

本発明の目的は、得られる塗膜の耐摩耗性が優れ、被塗物との密着性が良い塗料組成物を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、本発明の塗料組成物ではポリエステル系ジオールとポリエーテル系ジオールの混合物とジイソシアネートとを反応さ

せたイソシアネート基を有するプレポリマーに、低分子量ジオールを反応させてなるイソシアネート基又はヒドロキシル基を有するポリウレタン100重量部に対し、フッ素樹脂を2～100重量部及びシリコンオイルを5～200重量部配合するという手段を採用している。

【手段の詳細な説明】

本発明で用いるポリエステル系ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、デカンジオール、ネオペンチルグリコール等又はこれらジオールに二重結合、三重結合を有するものの1種又は2種以上の混合物と、アジピン酸、ドデカン二酸、無水マレイン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸、無水メチルナシク酸、無水ドデシルコハク酸、無水フタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルコハク酸、コハク酸、フマル酸、グルタル酸、ウンデカンジカルボン酸、セバシン酸等のカ

ルボン酸の1種又は2種以上の混合物とを反応させることにより合成され、ヒドロキシル基を有するもの等が使用される。

ポリエーテル系ジオールとしては、ポリオキシプロピレングリコール (PPG)、ポリオキシエチレングリコール、ポリテトラメチレンオキシドグリコール等が使用される。

これらポリエステル系ジオールとポリエーテル系ジオールは混合して使用される。その混合割合は、ポリエステル系ジオールとポリエーテル系ジオールを広範囲にわたって適宜の割合で設定することができる。

ジイソシアネートとしては、2, 4-トリレンジイソシアネート (2, 4-TDI)、2, 6-トリレンジイソシアネート (2, 6-TDI)、65/35 (2, 4-TDIと2, 6-TDIとの割合、以下同様) TDI、80/20 TDI、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、ジフェニルジイソシアネート (DDI)、ジフェニルエーテルジイソシアネート (EDI)、

イソホロンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水添4, 4'-MDI、水添キシレンジイソシアネート、水添2, 4-TDI、水添2, 6-TDI、水添65/35-TDI、水添80/20-TDI、ナフタレンジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート等が使用される。

このジイソシアネートを前記ポリエステル系ジオールとポリエーテル系ジオールの混合物と反応させる。その際、上記混合物とジイソシアネートとの使用割合は、これらのヒドロキシル基：イソシアネート基のモル比が1：2～10の範囲が好適である。イソシアネート基の割合が2未満の場合には、生成するウレタンプレポリマー自体が軟らかくなりすぎて、塗料組成物として不適当となりやすく、イソシアネート基の割合が10を超えるとウレタンプレポリマー自体が硬くなりすぎて脆くなり、塗料組成物として不適当となりやすい。

低分子量ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール-1, 3、ブタンジオール-2, 3、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタンジオール-1, 5、ヘキサジオール-1, 6、ネオペンチルグリコール等の1種又は2種以上の混合物が使用される。

この低分子量ジオールは、前記ポリエステル系ジオールとポリエーテル系ジオールの混合物とジイソシアネートとの反応生成物に添加される。その使用割合は、多くなるとヒドロキシル基の割合がイソシアネート基の割合より多くなってヒドロキシル基を有するポリウレタンが生成し、少ないと相対的にイソシアネート基の割合がヒドロキシル基の割合より多くなってイソシアネート基を有するポリウレタンが生成するが、本発明ではいずれも使用できるので、使用目的に応じて適宜設定される。

イソシアネート基又はヒドロキシル基を有するポリウレタンは、上記のように、まずポリエステル系ジオールとポリエーテル系ジオールの混合物

をジイソシアネートと反応させ、その反応生成物に前記低分子量ジオールを反応させることにより得られる。

この際、所望により、溶剤が使用される。同溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリクロルエチレン、塩化エチレン、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン、アトセン、メチルイソプロピルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸 *n*-ブチル、酢酸イソブチル、アニソール、テトラヒドロフラン等があげられる。

次に、フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオールエチレンをはじめ、ポリクロロトリフルオールエチレン、三フッ化エチレン、フッ化ビニリデン等が使用される。このフッ素樹脂の配合割合は、前記ポリウレタン 100 重量部に対して 2 ~ 100 重量部の範囲である。同配合割合が 2 重量部未満では耐摩耗性が向上せず、100 重量部を超えると塗料組成物の塗布が困難となる。

置き換えることもできる。

〔作用〕

上記構成を採用したことにより、塗料組成物はシリコンオイルの潤滑性、フッ素樹脂の摩擦係数の小さいこと等の特性により、得られる塗膜の耐摩耗性が向上するとともに、ポリエステル系ジオールとポリエーテル系ジオールを併用し、かつ低分子量ジオールを使用して硬化させた特定構造のポリウレタンが有するイソシアネート基又はヒドロキシル基により、塗膜の被塗物に対する密着性が向上するものと推定される。

〔実施例 1 ~ 12 及び比較例 1 ~ 3〕

以下に本発明を具体化した実施例を比較例と対比して説明する。

まず、被塗物は次のような加硫物である。

即ち、同加硫物は EPDM 100 重量部 (以下単に部という)、カーボンブラック 70 部、鉱物油 35 部、酸化亜鉛 7 部、ステアリン酸 2 部、加硫促進剤 2 部、硫黄 1.5 部からなる組成物を 160℃ で 30 分加硫したものである。

シリコンオイルとしては、ジメチルシリコンオイル、メチル塩化シリコンオイル、メチル水素シリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、フロロシリコンオイル等が使用される。

同シリコンオイルの配合割合は、前記ポリウレタン 100 重量部に対して 5 ~ 200 重量部の範囲である。5 重量部未満では、耐摩耗性の向上を図ることができず、200 重量部を超える量配合しても、耐摩耗性を向上させる効果は変わらず、かえって密着性が低下する。

本発明の塗料組成物は、例えば次のようにして調製される。即ち、前記イソシアネート基又はヒドロキシル基を有するポリウレタン 100 重量部に対してフッ素樹脂 2 ~ 100 重量部及びシリコンオイル 5 ~ 200 重量部を配合し、さらに溶剤を加えて塗布に適した粘度に調整する。この場合、フッ素樹脂の一部を二硫化モリブデン、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエチレン、酸化珪素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレー等に

また、耐摩耗試験は次の方法で行い、摩耗減量で耐摩耗性を評価した。

即ち、試験機：ティパー式ロータリアプレス
— (株式会社東洋精機製作所製)

摩耗輪：H-22、荷重：1 kg

摩耗回転速度：60 rpm

試料寸法：100 mm × 100 mm

摩耗回数：1000 回

次に、下記表-1に示すポリエーテル系ジオール、ポリエステル系ジオール及びジイソシアネートを溶剤(Ⅰ)中で混合し乾燥窒素気流中で80℃、3時間加熱し、ウレタンプレポリマーを得た。さらに、表-1に示す低分子量ジオール、溶剤(Ⅱ)を加えて上記ウレタンプレポリマーと低分子量ジオールを反応させポリウレタンを得た。

表-1

	P E D O (部)	P E S D O (部)	D I (部)	溶剤 (1)(部)	L D O (部)	溶剤 (2)(部)
①	PPG2000 120	PEA2000 44	MDI 100	Tr 264	1,6-HD 24.8	DMP 170
②	PPG2000 140	PEA2000 60	MDI 100	Ti 300	1,6-HD 24.2	DMP 246
③	PPG2000 60	PEBA2000 140	MDI 100	Xy 300	1,4-BD 18.9	DMP 246
④	PPG2000 60	PBA2000 140	MDI 100	Tr 300	EG 12.2	DMP 300
⑤	PPG2000 140	PEBA2000 60	TDI 70	Bz 270	EG 12.2	DMP 300
⑥	PPG1000 60	PEA2000 44	TDI 70	Ti 174	1,6-HD 24.8	DMSO 170
⑦	PPG1000 70	PEA2000 60	MDI 100	Tr 230	1,6-HD 24.2	DMSO 246
⑧	PPG1000 30	PEBA1000 70	TDI 70	Tr 170	1,4-BD 18.9	DMSO 246
⑨	PPG1000 30	PESe1000 70	TDI 70	Tr 170	EG 12.2	DMP 200
⑩	PPG3000 90	PEA1000 70	TDI 70	Ti 230	EG 12.2	DMP 200
⑪	PPG3000 210	PEBA1000 30	MDI 100	Ti 340	1,6-HD 24.2	DMP 300
⑫	PPG3000 210	PEA3000 90	MDI 100	Xy 400	1,4-BD 18.9	DMP 300

上記表-1中の略号は次の意味を表す。

P E D O : ポリエーテルジオール
 PPG1000 : 数平均分子量 1000 のポリオキシプロピレングリコール
 PPG2000 : 数平均分子量 2000 のポリオキシプロピレングリコール
 PPG3000 : 数平均分子量 3000 のポリオキシプロピレングリコール
 P E S D O : ポリエステルジオール
 PEA1000 : 数平均分子量 1000 のポリエチレンジベート
 PEA2000 : 数平均分子量 2000 のポリエチレンジベート
 PEA3000 : 数平均分子量 3000 のポリエチレンジベート
 PEBA1000 : 数平均分子量 3000 のポリエチレンブチレンジベート
 PEBA2000 : 数平均分子量 2000 のポリエチレンブチレンジベート
 PBA2000 : 数平均分子量 2000 のポリブチレンア

ジベート

PESe1000 : 数平均分子量 2000 のポリエチレンセ

バケート

D I : ジイソシアネート

M D I : ジフェニルメタンジイソシアネート

T D I : トリレンジイソシアネート

Tr : トリクロルエチレン

Ti : トルエン

Xy : キシレン

Bz : ベンゼン

L D O : 低分子量ジオール

1,6-HD : 1,6 - ヘキサジオール

1,4-BD : 1,4 - ブタンジオール

EG : エチレングリコール

DMP : ジメチルホルムアミド

DMSO : ジメチルスルホキシド

次に、上記のようにして得られたポリウレタン 100重量部に対して、下記表-2に示されるフッ素樹脂としてのポリテトラフルオールエチレンとシリコンオイルとしてのジメチルシリコンオ

イルを所定量配合して塗料組成物を得た。

この塗料組成物を前記被塗物に塗布し、80℃で20分乾燥したものについて前記耐摩耗試験を行った。その結果を併せて表-2に示す。

表 - 2

実施例	ポリウレタン	フッ素樹脂 (部)	シリコンオイル (部)	摩耗減量 mg/1000 回
実施例 1	①	(20)	1 万 Cst (5)	40.9
実施例 2	②	(20)	1 万 Cst (10)	37.2
実施例 3	③	(20)	1 万 Cst (200)	30.7
実施例 4	④	(5)	1 万 Cst (10)	39.5
実施例 5	⑤	(100)	1 万 Cst (10)	35.4
実施例 6	⑥	(10)	6 万 Cst (10)	36.8
実施例 7	⑦	(10)	6 万 Cst (10)	37.4
実施例 8	⑧	(10)	6 万 Cst (10)	34.1
実施例 9	⑨	(10)	10 万 Cst (10)	30.0
実施例 10	⑩	(10)	10 万 Cst (10)	35.4
実施例 11	⑪	(10)	100 万 Cst (10)	29.8
実施例 12	⑫	(10)	100 万 Cst (10)	32.1

4 % 溶液 (コニシ株式会社製商品名ボンド G₂) を前記被塗物に塗布し、室温で硬化させ試験片を作製した。この試験片について、前記耐摩耗試験を行った。その結果、摩耗減量は 691 mg/1000 回であった。

前記表 - 2 からわかるように、各実施例の塗料組成物は 1000 回にわたる摩耗試験によっても摩耗減量は 29.8 ~ 40.9 mg と少量である。

各実施例の塗料組成物が被塗物である加硫ゴムの材料特性を損なうことなく、このように優れた耐摩耗性を示す理由は、シリコンオイルが有する潤滑性及びフッ素樹脂が有する摩擦係数の小さい特性に基づくものと推定される。

また、各実施例の塗料組成物は、ポリエーテルジオールとポリエステルジオールにジイソシアネートを反応させたウレタンプレポリマーに低分子量ジオールを反応させて硬化したポリウレタンの特性によって加硫ゴムに対して良好な密着性を発揮する。

一方、前記各比較例の塗料は摩耗減量が 691

上記表 - 2 中におけるシリコンオイルの Cst は動粘度 (センチストークス) を表す。

(比較例 1)

液状ポリブタジエン (出光石油化学工業株式会社製商品名出光シール AB-700W) 100 部、MDI 10 部を混合し、塗料を調製した。この塗料を前記被塗物に塗布し、室温で硬化させ試験片を作製した。この試験片について、前記耐摩耗試験を行った。その結果、摩耗減量は 2252 mg/1000 回であった。

(比較例 2)

液状ポリブタジエン (出光石油化学工業株式会社製商品名出光シール AB-100) 100 部、MDI 10 部を混合し、塗料を調製した。この塗料を前記被塗物に塗布し、室温で硬化させ試験片を作製した。この試験片について、前記耐摩耗試験を行った。その結果、摩耗減量は 2290 mg/1000 回であった。

(比較例 3)

塗料として、クロロブレン系ゴムのトルエン 7

~ 2290 mg と大きく、耐摩耗性に劣る。

上記のように、本発明の塗料組成物は優れた耐摩耗性及び密着性を兼ね備えているので、自動車のウエザーストリップ、ガラスラン、粘接着テープ等に好適に利用される。

〔発明の効果〕

本発明の塗料組成物は、得られる塗膜の耐摩耗性に優れ、しかも塗膜と被塗物との間の密着性が良好であるという効果を奏する。

特許出願人 豊田合成株式会社

代理人 弁理士 恩田 博宣

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L4: Entry 8 of 10

File: DWPI

Jun 19, 1990

DERWENT-ACC-NO: 1990-229183

DERWENT-WEEK: 199030

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Paint compsn. for e.g. rubber prods. - comprises polyurethane fluorine resin and silicon oil

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

TOYODA GOSEI KK

TOZA

PRIORITY-DATA: 1988JP-0314751 (December 12, 1988)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

☐JP 02158675 A

June 19, 1990

000

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 02158675A

December 12, 1988

1988JP-0314751

INT-CL (IPC): C09D 175/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02158675A

BASIC-ABSTRACT:

The paint compsn. comprises (A) 100 pts.wt. polyurethane contg. an isocyanate or hydroxyl gp. which is obtd. by reacting a prepolymer contg. an isocyanate gp. with low mol. wt. diol, where the prepolymer is obtd. by reacting the mixt. of a polyester system diol and a polyether system diol with a diisocyanate; (B) 2-100 pts.wt. fluorine resin; and (C) 5-200 pts.wt. silicone oil.

Pref. the low mol. wt. diol is ethylene glycol, propylene glycol, butandiol-1,4, etc. The diisocyanate is 2,4-trilenediisocyanate (2,4-TDI), 4,4'-diphenylmethanediisocyanate (MDI), etc. The fluorine resin is polytetrafluoroethylene, ethylenetri-fluoride, etc. The silicone oil is dimethyl siliconé oil, methyl chloride silicone oil, etc.

USE/ADVANTAGE - Useful for coating rubber prods. synthetic resin prods. etc. The surface of the coated membrane has good abrasion resistance, and adherence of the coated membrane and the coated matter is good.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0at

TITLE-TERMS: PAINT COMPOSITION RUBBER PRODUCT COMPRISE POLYURETHANE FLUORINE RESIN
SILICON OIL

DERWENT-CLASS: A25 A26 A82 G02

CPI-CODES: A04-E10; A05-G02; A05-G03; A06-A00E1; A07-A04E; A07-A04F; A12-B01; G02-A01A; G02-A02D; G02-A02H;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 5317U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0009 0205 0209 0210 0211 0218 0222 0231 0947 0968 1294 1296 1297
1300 3185 1306 1319 1323 1325 1758 1762 1766 2148 2152 2155 2315 2511 2657 3252
2718 2726 2792

Multipunch Codes: 014 032 038 04- 040 05- 062 063 064 087 090 150 169 170 171 173
200 209 210 229 239 240 311 314 333 344 346 357 38- 40- 42- 443 475 477 50& 54& 597
598 600 656 688

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1990-099151

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)